

УДК 634.0.813.11

Г.И.Попова, Л.А.Наумова
(Уральский лесотехнический
институт)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ ГИДРОКСИЛОВ В ПРЕПАРАТАХ ЛИГНИНА, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПРОДУКТОВ СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФЕНОЛА, ФОРМАЛЬДЕГИДА И ДРЕВЕСИНЫ

Фенольные гидроксилы являются характерными функциональными группами лигнинового комплекса и точное определение их содержания очень важно. Адлером и Эрнестамом [1] было установлено, что две фенольные группы приходятся на одну структурную единицу лигнина, Браунс нашел только одну группу. По Бьеркману, молотый лигнин еловой древесины содержит 0,3, а сульфированный – 0,22 фенольной гидроксильной группы на метоксил. Число фенольных гидроксильных групп в лигнине до сих пор является предметом споров многих ученых. Есть предположение [1], что они играют важную роль в образовании лигнина, участвуя в конденсации его структурных звеньев.

Растворимый природный еловый лигнин содержит 1,9% фенольных гидроксидов или одну такую группу на структурную единицу лигнина с молекулярным весом 850. Это было подтверждено Батлером и Чепилем [2], определявшими содержание фенольных и енольных групп в препаратах лигнина потенциометрическим титрованием с метилатом калия с применением в качестве растворителя диметилформамида. В молотом лигнине Бьеркмана также была найдена одна фенольная гидроксильная группа на структурную единицу лигнина. По исследованиям, проведенным по Адлеру с сотрудниками, содержание фенольных гидроксильных групп в лигнине Бьеркмана варьирует от 0,2 до 0,3 на метоксильную группу.

Однако определение фенольных гидроксидов в нерастворимых препаратах лигнина представляет определенные трудности.

В наших исследованиях за основу был принят метод Батлера и Чепила [2], в дальнейшем модифицированный для нерастворимых лигнинов Чудаковым М.И. и Георгиевской Г.Д. [3], который сводится к потенциометрическому титрованию образцов лигнина в диметилформамиде метилатом калия. Так как фенольные гидроксилы лигнинов являются очень слабыми кислотами, титрование проводилось в абсолютно безводной среде, чтобы произошел резкий скачок потенциала вблизи точки эквивалентности. Для этого исследуемые образцы лигнина тщательно готовили и высушивали (см. схему).

Схема подготовки образцов лигнина для исследования



Далее производили кипячение исследуемых препаратов лигнина в диметилформамиде с целью обеспечения большего доступа к фенольным гидроксилам, которые находятся на поверхности макромолекулы лигнина.

Определение фенольных гидроксильных групп производили методом потенциометрического титрования с использованием прибора

титри - *pH* - метра, типа ОР 401/1. Установка состояла из электродной ячейки с каломельным и стеклянным электродами, вставленными в пробку, магнитной мешалки и микробюретки на 10 мл с ценой деления 0,01 мм. Вначале оттитровывались кислые примеси диметилформамида, затем определяли титр раствора метилата калия по бензойной кислоте. На анализ брали навеску препарата лигнина (хорошо растертую в ступке) в количестве 0,1 г. Далее лигнин кипятили в диметилформамиде в течение 1,5 ч. Затем раствор количественно переносили в электродную ячейку. Титрование производилось раствором CH_3OK , в процессе титрования записывали показания милливольтметра. Измерение потенциала производили после его установления при выключенной магнитной мешалке. Титрование заканчивалось, когда потенциал раствора мало изменялся или стабилизировался. По окончании строили кривую титрования. На оси ординат откладывали показания потенциометра, на оси абсцисс - мл нерасходованного раствора CH_3OK . Точку перегиба находили графически. Процентное содержание фенольных гидроксидов определяли по формуле

$$\text{Процент ОН фенольных} = \frac{M(a - b) \cdot 17 \cdot 100}{1000 \cdot \text{навеска}},$$

где M - молярность CH_3OK ;

a - количество мл CH_3OK , соответствующее точке перегиба;

b - количество мл CH_3OK , пошедшее на титрование кислых примесей диметилформамида;

17 - г-моль гидроксидов.

В качестве модельного вещества был взят ванилин, для которого получены хорошие результаты, как показывают данные научной литературы. Так, теоретическое содержание фенольных гидроксидов в ванилине 11,17% и 6,57 мг-экв/г [3], по нашим данным, - 10,93% и 6,43 мг-экв/г.

Метод потенциометрического титрования фенольных групп лигнина в диметилформамиде с предварительным кипячением в растворителе дает удовлетворительные результаты для нерастворимых лигнинных препаратов, какими являются и наши образцы.

В таблице представлены результаты по определению фе-

нольных гидроксидов в препаратах лигнина исходной и гидролизованной древесины, а также лигнинов продукта реакции поликонденсации древесины с фенолом и формальдегидом.

Таблица

Определение фенольных гидроксидов в лигнине
исходной и гидролизованной древесины и лиг-
нин² продукта реакции поликонденсации

Наименование образцов лигнина	Выход лигнина, в процентах на абсолютно сухую древесину	Содержание функциональных групп в препаратах лигнина, %		Количество ОН фенольных на фенилпропановую группировку
		ОСН ₃	ОН фенольных	
Лигнин исходной сосны	24,70	15,71	1,82	0,21
Лигнин гидролизованной сосны	26,60	15,74	1,95	0,23
Лигнин сосны, выделенный из продукта реакции	37,74	8,34	2,43	0,53
Лигнин исходной березы	18,23	21,84	1,97	0,25
Лигнин гидролизованной березы	18,20	21,78	2,50	0,31
Лигнин березы, выделенный из продукта реакции	28,02	11,71	3,51	0,82

Учитывая стабильность метоксильных групп в аналогичных процессах [4], производился расчет фенольных гидроксидов на фенилпропановую группировку (или одну метоксильную группу), что дало возможность сравнить лигнины и оценить происшедшие с ними изменения в процессе поликонденсации.

Известно, что в отличие от лигнинов хвойных пород, которые состоят исключительно из гваяцилпропановых единиц, лигнины лиственных представляют собой смесь гваяцил- и синригилпропановых единиц, присутствующих примерно в одинако-

вых количествах [5]. Учитывая эти различия в структуре и примерное соотношение тех и других единиц, гидроксилы березы относили на 1,5 метоксильных группы с молекулярным весом 46,5. В общем случае расчет на фенилпропановые единицы производился по формуле:

$$\frac{\% \text{ OH фенольных} \times \text{М. в.}^{\circ} \text{ OCH}_3}{\text{М. в.}^{\circ} \text{ OH} \times \% \text{ OCH}_3}$$

где М. в.° OCH₃ для сосны = 31;

М. в.° OCH₃ для березы = 46,5.

В этом случае совершенно не обязательно переводить проценты в мг-экв/г лигнина.

Из таблицы видно, что для лигнинов продукта реакции наблюдается резкое увеличение фенольных гидроксидов. Это обстоятельство еще раз подтверждает наличие в лигнинах фрагментов феноло-формальдегидной смолы. Причем, если допустить, что указанный прирост фенольных гидроксидов идет в большей мере за счет поликонденсации фенола с формальдегидом, то фрагменты фенолоформальдегидной смолы должны представлять собой метилфенолы, возможно, типа фенол-спиртов.

В ы в о д ы

1. Применение метода потенциометрического титрования для определения фенольных гидроксидов лигнинов, выделенных из продукта поликонденсации (древесно-фенол-формальдегида), которые являются нерастворимыми препаратами лигнина, дало удовлетворительные результаты при предварительном кипячении в диметилформамиде.

2. Лигнины продукта реакции имеют повышенное содержание фенольных гидроксидов по сравнению с лигнинами исходной и гидролизованной древесины, что говорит о наличии в лигнине фрагментов феноло-формальдегидной смолы.

Л и т е р а т у р а

1. Б р а у н с Ф. Э., Б р а у н с Д. А. Химия лигнина, М., "Лесная промышленность", 1964.

2. *Butler I.P., Czepiel T.B. Analyt. chem.*, 26, 1956, 1468.

3. Ч у д а к о в М. И., Г е о р г и е в с к а я Г. Д.
"Аналитическая химия", № 3, 1960,

4. Р е з н и к о в В. М. - В сб.: Химия древесины,
Рига. "Зинатне", 1969, № 4

5. Б р а у н и н г. Б. Л. Химия древесины, М., "Лес-
ная промышленность", 1967.